

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/071144 A1

(51) 国際特許分類⁷: C30B 29/06, H01L 21/322

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001114

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 27 日 (27.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-018313 2004 年 1 月 27 日 (27.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コマツ
電子金属株式会社 (KOMATSU DENSHI KINZOKU
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒2540014 神奈川県平
塚市四之宮 3 丁目 2 5 番 1 号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 浩三 (NAKA-
MURA, Kozo) [JP/JP]; 〒2540014 神奈川県平塚市四之
宮 3 丁目 2 5 番 1 号 コマツ電子金属株式会社内 Kana-
gawa (JP). 富岡 純輔 (TOMIOKA, Junsuke) [JP/JP]; 〒
2540014 神奈川県平塚市四之宮 3 丁目 2 5 番 1 号 コ
マツ電子金属株式会社内 Kanagawa (JP). 赤城 哲郎
(AKAGI, Tetsuro) [JP/JP]; 〒2540014 神奈川県平塚市
四之宮 3 丁目 2 5 番 1 号 コマツ電子金属株式会
社内 Kanagawa (JP). 芳野 史朗 (YOSHINO, Shiro) [JP/JP];
〒2540014 神奈川県平塚市四之宮 3 丁目 2 5 番 1 号
コマツ電子金属株式会社内 Kanagawa (JP).

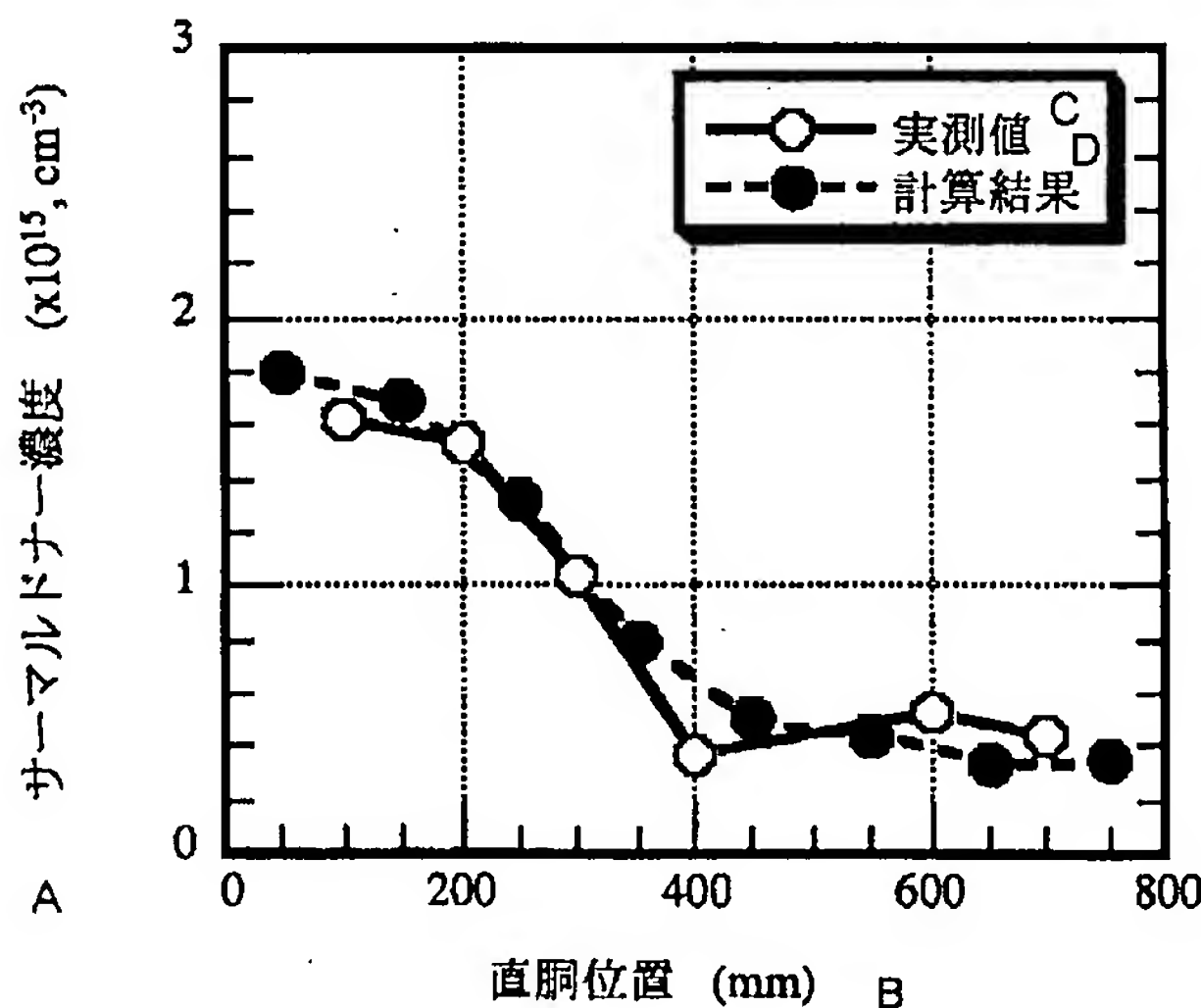
(74) 代理人: 木村 高久, 外 (KIMURA, Takahisa et al.); 〒
1040043 東京都中央区湊 1 丁目 8 番 1 1 号 千代ビル
6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREDICTING PRECIPITATION BEHAVIOR OF OXYGEN IN SILICON SINGLE CRYSTAL, METHOD FOR DETERMINING PRODUCTION PARAMETER OF SILICON SINGLE CRYSTAL, AND STORAGE MEDIUM STORING PROGRAM FOR PREDICTING PRECIPITATION BEHAVIOR OF OXYGEN IN SILICON SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称: シリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法、シリコン単結晶の製造パラメータ決定方法、シリコン単結晶中の酸素析出挙動予測用プログラムを記憶する記憶媒体



A THERMAL DONOR CONCENTRATION ($\times 10^{15}$, cm^{-3})
B STRAIGHT BODY POSITION (mm)
C MEASURED VALUE
D CALCULATION RESULT

(57) Abstract: By specifying the initial oxygen concentration in a silicon single crystal and the concentration of the thermal donor produced according to the thermal history from 400°C to 550°C that the silicon single crystal undergoes during the crystal growth, the kernel production rate of the oxygen precipitate produced in the silicon single crystal while the silicon single crystal is subjected to a heat treatment is determined. Further, by specifying the heat treatment condition of the silicon single crystal, the oxygen precipitate density and the amount of precipitated oxygen under a given heat treatment condition are predicted by calculation.

(57) 要約: シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける 400°C から 550°C の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、を特定することによって、シリコン単結晶を熱処理した場合にその熱処理過程でシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の核発生速度を求める。さらにシリコン単結晶に加える熱処理条件を特定することによって、任意の熱処理条件における酸素析出物の密度および酸素析出量を演算によって予測する。

WO 2005/071144 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

AP20 Rec'd PCT/PTO 17 JUL 2006

明 細 書

シリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法、シリコン単結晶の製造パラメータ決定方法、シリコン単結晶中の酸素析出挙動予測用プログラムを記憶する記憶媒体

技術分野

[0001] 本発明は、熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の挙動を予測するシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法、この方法を利用したシリコン単結晶の製造パラメータ決定方法およびシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測用プログラムを記憶する記憶媒体に関する。

背景技術

[0002] 引き上げ法においては、まず石英製のルツボに素材すなわち固体状のシリコン原料が投入され、加熱によって原料融液が生成される。この際、ルツボ内壁の表層や素材表面等に存在していた酸素が原料融液中に混入する。このため、引き上げ法で製造されるシリコン単結晶には $10 \times 10^{17} \sim 20 \times 10^{17}$ atoms/cm³ (旧ASTM表示)程度の酸素が取り込まれる。取り込まれた酸素は素子製造工程で行われる熱処理過程において過飽和であり、熱処理に応じて析出する。こうして形成される酸素析出物は微小欠陥ではあるが、不純物のゲッタリングサイトとして有効である。酸素析出物を利用したゲッタリングは特にイントリンシックゲッタリング (以下、“IG”という) と呼ばれており、有害な重金属のゲッタリング方法として広く採用されている。

[0003] 重金属に対するIG能は酸素析出物の密度およびそのサイズ、つまり酸素析出物の密度および酸素析出量と関係がある。この関係に関して、例えば下記特許文献1にはFeについて開示されており、下記特許文献2、3にはNi、Cuについて開示されている。従来は、素子製造工程でウェーハに施される熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の密度および酸素析出量によって適切なIG能が得られるように、シリコン単結晶の酸素濃度およびプロセスが選ばれていた。

[0004] 酸素析出物の密度は選択エッチング法で求められる。また、酸素析出量は熱処理前後での固溶酸素の赤外線吸収量の差をとることで求められる。しかし、近年の素子

製造工程は従来の高温プロセスから低温プロセスへと移行しており、従来の方法では酸素析出物の密度および酸素析出量を評価することが困難となってきた。

[0005] 下記特許文献4には演算によって酸素析出物の密度および酸素析出量を割り出す方法が開示されている。この技術は、シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶中のドーパント濃度または抵抗率と、シリコン単結晶に加える熱処理条件という三つのパラメータを用いて、シリコン単結晶を熱処理した場合にシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の密度および析出量を求める方法である。同じ様な方法は前述した特許文献2、3でも開示されている。これらの方法によれば低温プロセスにおける酸素析出物の密度および酸素析出量を評価することが可能ではある。

[0006] 特許文献2〜4で開示された酸素析出物の密度および析出量を予測する方法は、次のような仮定a)、b)に基づくものである。

a) 酸素析出物の核発生は、過飽和酸素の自由エネルギーを駆動力とした均一核発生プロセスである。

b) 均一核発生プロセスによって発生した核は、酸素の拡散律速の過程によって成長する。

[0007] ところで、酸素の析出はシリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度に強く依存する、ということが従来からよく知られている。サーマルドナーは数個から数十個の酸素原子からなる酸素クラスターであり、電氣的にドナーとして計測される。サーマルドナーは400℃から550℃の間の温度において発生し、特に450℃から500℃の間の温度においてその形成速度が速い。この450℃から500℃の間の温度に留まる時間(熱履歴)は、サーマルドナー濃度に反映される。

[0008] 400℃から550℃の間の熱履歴、言い換えればサーマルドナー濃度がその後の熱処理過程における酸素析出を決定することは、例えば下記特許文献5〜9に開示されている。これらの技術は、好ましい酸素析出を得るために450℃から500℃の間の熱履歴つまりサーマルドナー濃度を調整すること、に関するものである。

特許文献1: 特開2003-257983号公報

特許文献2: 特開2000-68280号公報

特許文献3:特開2003-318181号公報

特許文献4:特開平11-147789号公報

特許文献5:特開平2-263792号公報

特許文献6:特開平4-130732号公報

特許文献7:特開平4-298042号公報

特許文献8:特開平4-175300号公報

特許文献9:特開平5-102167号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] ここで問題なのは、上記特許文献4などのように演算によって酸素析出物の密度および酸素析出量を求める方法ではサーマルドナーの酸素析出への効果を現すことができないことである。つまり、前述したように酸素析出がサーマルドナーに依存するにも関わらず、特許文献4などではサーマルドナーについて全く考慮されていないことが問題である。

[0010] 現在はサーマルドナーと酸素析出との関係について理論的に説明するモデルがなく、当てはめる理論式が存在しないため、その効果を考慮した演算がなされていない。このように酸素析出物の密度および酸素析出量を求める従来の演算方法には最も重要な要素が抜けていることから、その演算結果は信頼性が低いものと考えられる。信頼性の低さを補うためには、熱処理条件毎に適切な酸素析出状態になる条件を決定する、といった多大な労力を要する作業が必要となり、さらに熱処理プロセス毎にフィッティングパラメータの調整が必要となる。すると、作業効率の低下が避けられない。したがって、従来の酸素析出物の演算方法は汎用性に乏しかった。

[0011] 本発明はこうした実状に鑑みてなされたものであり、酸素析出に対して最も重要な要素とされているサーマルドナー濃度を演算方法に反映することによってサーマルドナーの酸素析出への効果を表現し、酸素析出物の予測に関する信頼性を向上させることを解決課題とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 第1発明は、

熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の挙動を予測するシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法において、

シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、シリコン単結晶に加える熱処理条件と、をパラメータとして演算を行い、シリコン単結晶を熱処理した場合にシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の密度および析出量を求めることを特徴とする。

[0013] 第2発明は、

熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の挙動を予測するシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法において、

シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、をパラメータとして演算を行い、シリコン単結晶を熱処理した場合にその熱処理過程でシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の核発生速度を求め、求めた核発生速度を用いて酸素析出物の密度および析出量を求めることを特徴とする。

[0014] 第3発明は、

シリコン単結晶の製造パラメータ決定方法において、

シリコン単結晶中の酸素析出物の密度および析出量を所望の値にするように、第1発明又は第2発明のシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法を利用して、シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶インゴットが結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴と、シリコン単結晶に加える熱処理条件と、を決定することを特徴とする。

[0015] 第4発明は、

熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の挙動をコンピュータで予測するためのプログラムを記憶する記憶媒体において、

シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400

℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、シリコン単結晶に加える熱処理条件と、をパラメータとして演算を行う処理と、

シリコン単結晶を熱処理した場合にシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の密度および析出量を求める処理と、

をプログラムとして記憶すること

を特徴とする。

[0016] 第5発明は、

熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の挙動をコンピュータで予測するためのプログラムを記憶する記憶媒体において、

シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、をパラメータとして演算を行う処理と、

シリコン単結晶を熱処理した場合にその熱処理過程でシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の核発生速度を求め、求めた核発生速度を用いて酸素析出物の密度および析出量を求める処理と、

をプログラムとして記憶すること

を特徴とする。

[0017] 前述したようにサーマルドナーと酸素析出との関係について理論的に説明するモデルがないため、本発明者らは系統的な実験を行い、その結果を詳細に解析することによって酸素析出挙動を明かにした。本発明者らは上記特許文献6、7において種々の温度の熱処理における酸素析出量へのサーマルドナー濃度の影響について詳細に示したが、本発明を得るためにこれらの実験サンプルをさらに詳細に調査した。また、上記特許文献6、7では酸素析出量のみの評価であったが、酸素析出物の密度の評価を加えて行った。その結果以下のような結論A)、B)が得られた。

A) 各温度での核発生速度は下記(1)式のような酸素濃度とサーマルドナー濃度の関数として示される。下記(1)式において、

$I(t)$: 核発生速度 ($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)、 T : 温度、 $a(T)$: 温度によって定まる係数、 C : 酸素濃度 ($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)、 TD : サーマルドナー濃度 ($\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)

である。

[数1]

$$I(T) = a(T) C^9 T D^{\frac{1}{3}} \quad \dots \quad (1)$$

[0018] B)酸素析出量は、各温度において臨界核半径で発生した核の拡散律速での成長および消滅を表す一般的な成長式を適用することによって演算することができる。サーマルドナー濃度はドナー消去熱処理の前後の抵抗率の変化から求められ、また400℃から550℃の間の熱履歴と酸素濃度から予測式を用いても求められる。

[0019] 上記A)、B)によって、シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、を特定することによって、シリコン単結晶を熱処理した場合にその熱処理過程でシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の核発生速度を求めることができ、さらにシリコン単結晶に加える熱処理条件を特定することによって、任意の熱処理条件における酸素析出物の密度および酸素析出量を演算によって予測することができる、といえる。

[0020] 上記演算方法はプログラム化され記憶媒体に記憶される。パラメータが入力されプログラムが実行されるとコンピュータの演算装置で上記演算が行われる。このようにすれば、演算効率を向上させることができ且つ正確な演算結果を得ることができる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、酸素濃度とサーマルドナー濃度と熱処理条件をパラメータとして演算することによって、任意の熱処理条件における酸素析出物の密度および酸素析出量を予測することができる。さらに、素子製造工程で行われる熱処理過程によって適切なIG能を示す酸素析出状態が得られるように、シリコン単結晶ウェーハの製造工程のパラメータが決定される。酸素析出に対して最も重要な要素、すなわちサーマルドナー濃度という要素を用いて演算することによって演算結果の信頼性は向上する。このため、従来のように熱処理条件毎に適切な酸素析出状態になる条件を決定する、といった労力を要する作業が必要なくなる。したがって、作業効率を低下させることなく任意の熱処理プロセスに対する適切なシリコン単結晶ウェーハの設計が容易

になされる。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

[0023] [1. 演算について]

まず、酸素析出物の密度および酸素析出量を求める演算について説明する。演算は次の1)～3)の過程からなる。

1) シリコン単結晶のインゴットが結晶成長中の冷却過程の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴と、初期酸素濃度と、からシリコン単結晶中に発生するサーマルドナーの濃度を求める過程

2) 熱処理プロセスを複数の時間区間に区切り、各時間区間の核発生速度を初期酸素濃度、サーマルドナー濃度、温度、を用いた核発生速度式によって求め、各時間区間で発生する核の密度を求める過程

3) 各時間区間で発生する核の成長および消滅を求める過程

なお酸素析出物は SiO_2 なるシリコン酸素化合物であり、球体であると想定する。

[0024] [過程1)について]

まず、1)のサーマルドナーの濃度を求める過程について説明する。シリコン単結晶のサーマルドナー濃度は、結晶成長中の冷却過程において450℃と500℃との間を通過するのに要した時間および酸素濃度に対して強い相関があり、経験式を用いて求めることが可能である。しかし、以下の計算方法によって求めることが好ましい。

[0025] 基本式として[K.Wada, N.Inoue, Semiconductor Silicon, ed. H.R. Huff et al., (Electrochem. Soc., Pennington N.J., 1986)p778]によって提案された式を用いた。この式は下記(2)式のように示される。下記(2)式は、温度一定の条件での熱処理時間とサーマルドナー濃度との関係を示し、サーマルドナー濃度TDは酸素濃度Cと温度(絶対温度)Tとの関数で表されることを示している。下記(2)式において、TD:サーマルドナー濃度、 TD^{eq} :サーマルドナー濃度の熱平衡濃度、a:係数(=9.2×10⁻⁵⁰)、k:ボルツマン定数、T:絶対温度、D:酸素の拡散係数、C:酸素濃度、t:時間である。

[数2]

$$TD = TD^{eq} \{1 - \exp(-a D C t)\} \quad \dots \quad (2)$$

$$\text{但し } TD^{eq} = a C^3 \exp\left(\frac{1.535 e V}{k T}\right)$$

[0026] 式の形から、上記(2)式は時間 $t = \infty$ で TD^{eq} に収束する関数である、ということが分かる。なお、上記(2)式は温度一定という条件で成立するため、この式を結晶成長中の冷却過程という温度が変化する条件で適用するために、次のような工夫をした。

[0027] 温度変化と共にサーマルドナーが発生する場合は、上記(2)式の時間 t を温度毎の実効時間に換算しなくてはならない。ここで、温度 T_1 で時間 t_1 (sec)の熱処理を施し、サーマルドナー濃度が TD_1 となった後に、温度 T_2 で時間 t_2 (sec)の熱処理を施す場合を考える。このような場合は、温度 T_1 で発生したサーマルドナーの生成量(濃度) TD_1 を温度 T_2 で発生させる場合を考え、その時間 t_{12} を演算する。上記(2)式から、時間 t_{12} は下記(3)式のように示される。

[数3]

$$t_{12} = \frac{-\ln\left(1 - \frac{TD_1}{TD(T_2)^{eq}}\right)}{a D C} \quad \dots \quad (3)$$

[0028] すると、温度 T_2 で時間 t (sec)の熱処理を追加する場合は、サーマルドナー生成量(濃度) TD は下記(4)式のように示される、と考えられる。

[数4]

$$TD = TD(T_2)^{eq} \{1 - \exp(-a D C (t_{12} + t))\} \quad \dots \quad (4)$$

[0029] 図1はシリコン単結晶の結晶成長過程における直胴位置での冷却曲線を示す図である。図1では直径150mmの結晶についての冷却曲線が示されており、直胴開始位置から所定距離(50、150、250、350、450、550、650、750mm)だけ離隔した直

胴位置における結晶成長中の冷却曲線が示されている。

図1に示されるように、結晶成長中にシリコン単結晶の温度は常に低下し続ける。このため、前述した演算を繰り返し行う必要がある。すなわち、低下した温度 T_n までのサーマルドナー生成量(濃度) TD_n を温度 T_n で生成する場合の等価時間 t_n を求め、等価時間 t_n へそのタイムステップ Δt 分の時間増を加えてサーマルドナー生成量(濃度) TD を求める、といった演算を繰り返すことになる。サーマルドナーの発生は450℃から500℃の間が最も活発であるが、演算する温度範囲としてはそれよりも広い400℃から550℃とすることが好ましい。

[0030] 図2は演算によって求めたサーマルドナー濃度と実測によって求めたサーマルドナー濃度とを示す図である。図2で示される演算値は、前述した演算方法を図1の温度履歴に適用した場合の各直胴位置におけるサーマルドナー濃度である。

図2によれば、サーマルドナー濃度の演算値と実測値との誤差が微小であることが分かる。このことから、前述した演算方法はサーマルドナー濃度を精度よく予測できる、といえる。

[0031] [過程2)について]

次に、2)の熱処理プロセスを所定間隔、例えば5秒間隔の複数の時間区間に区切り、各時間区間の核発生速度を初期酸素濃度、サーマルドナー濃度、温度、を用いた核発生速度式によって求め、各時間区間で発生する核の密度を求める過程について説明する。本発明者らは、各温度での核発生速度が酸素濃度とサーマルドナー濃度の関数として示されることを見出した。その関係は下記(5)式のように示される。下記(5)式において、

$I(T, C, TD)$:核発生速度($\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$)、 T :温度、 $a(T)$:温度によって定まる係数、 C :酸素濃度($\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$)、 TD :サーマルドナー濃度($\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$)

である。

[数5]

$$I(T, C, TD) = a(T) C^9 T D^{\frac{1}{3}} \quad \dots \quad (5)$$

[0032] 上記(5)式について補足説明をする。

図3は酸素析出物の核発生速度を求める式に用いられる係数と温度との対応関係を示す図である。本発明者らは、温度によって定まる係数 $a(T)$ は図3に示す値となることを見出した。また、上記(5)式で用いるサーマルドナー濃度 TD は結晶成長過程において生じる a_s grown濃度である。それらは電氣的性質としては熱処理における昇温中に消滅するが、実体作用は残るため、 a_s grownでの濃度を用いる。さらに、熱処理においても 400°C から 550°C のプロセスを加える場合には、熱処理中に発生するサーマルドナーもこれに加える。本発明の特徴は、酸素析出物の核発生速度が上記(5)式で示されることを見出し、初めてサーマルドナーの効果を演算予測に適用したことである。

[0033] 時間 t' から Δt 経過するまでの間に核発生する核の密度 $N(t')$ は下記(6)式のように示される。

[数6]

$$N(t') = I(T, C, TD) \Delta t \quad \dots \quad (6)$$

[0034] そして、発生した核の半径は下記(7)式で示される臨界核半径 R_{cri} であるとする。

下記(7)式において、

R_{cri} : 臨界核半径、 V : SiO_2 分子体積、 σ : Si-SiO_2 間の界面エネルギー、 C : 酸素濃度、 C^{eq} : 酸素の熱平衡濃度である。

[数7]

$$R_{cri} = \frac{V \sigma}{k T \ln \left(\frac{C}{C^{eq}} \right)} \quad \dots \quad (7)$$

[0035] 上記(6)式、(7)式で示される密度およびサイズにて発生した時間区間毎の核のデータをメモリーに記録して、それぞれの核について成長および消滅を計算していく。

[0036] [過程3)について]

次に、3)の各時間区間に発生する核の成長および消滅を求める過程について説

明する。時間 t' から Δt 経過するまでに核発生する核の時間 t における成長速度は下記(8)式のように示される。下記(8)式において、
 $R(t', t)$: 時間 t' から Δt 経過するまでの間に核発生する核の時間 t における半径
 C_i : 半径 R の球状粒子の界面における平衡酸素濃度
 である。

[数8]

$$\frac{\partial R(t', t)}{\partial t} = \frac{D V}{2 R(t', t)} (C - C_i) \quad \dots \quad (8)$$

$$\text{但し } C_i = C^s \exp\left(\frac{V \sigma}{R k T}\right)$$

[0037] 上記(8)式を用いた演算によって、 $R(t', t)$ を求めることができる。シリコン単結晶中の酸素濃度の変化は下記(9)式のように示されるため、演算によって酸素析出量を求めることができる。酸素濃度は析出した酸素の量だけ減少するため、残存酸素濃度は、初期酸素濃度から下記(9)式を用いて求めた酸素析出量の差として求めることができる。時間区間毎に残存酸素濃度を求め、酸素析出物の核発生速度を求め、酸素析出物の成長を求めるという演算処理を繰り返す。

[数9]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -4 \pi D \int_{t'=0}^{t'=t} N(t') R(t', t) (C - C_i) d t' \quad \dots \quad (9)$$

[0038] 以上の演算を熱処理プロセスに適用することによって、酸素析出物の密度およびサイズ分布そして酸素析出量を求めることができる。具体的には、上記演算方法はプログラム化され記憶媒体に記憶される。パラメータが入力されプログラムが実行されるとコンピュータの演算装置で上記演算が行われる。このようにすれば、演算効率を向上させることができ且つ正確な演算結果を得ることができる。

[0039] 逆に、酸素析出物の密度や酸素析出量を所望値にするためには、演算で用いられる熱処理プロセスの各パラメータを調整すればよい。

[0040] [2. 実施例]

次に、本発明の具体的な実施例を示す。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

[0041] 実施例1として、代表的な熱処理プロセスに対して本発明による酸素析出挙動予測の検証を行う。行った熱処理は、設定温度の炉にウェーハを投入して保持するというものである。

[0042] 使用したシリコン単結晶は、酸素濃度が $11 \times 10^{17} \sim 17 \times 10^{17}$ atoms/cm³ (旧 ASTM表示)であり、as grown状態でのサーマルドナー濃度が $1 \times 10^{14} \sim 2 \times 10^{15}$ cm⁻³である直径150mmのP型結晶である。以下では、熱処理プロセスのうち、核発生が活発に起こる800℃以下のプロセスを核発生熱処理といい、核の成長が主に起こる800℃以上のプロセスを成長熱処理という。本発明者らは以下に示す種々の条件で核発生熱処理を施した後に成長熱処理を加えて、酸素析出物の密度と酸素析出量を測定した。

[0043] 最初に、下記各温度と各時間とを組合せた条件において核発生熱処理を施した。

温度: 575、600、625、650、700、750℃

・時間: 0、0.5、2、4時間

次に、下記三条件の成長熱処理を加えた。

・成長熱処理1: 800℃で4時間 + 1000℃で16時間

・成長熱処理2: 900℃で4時間 + 1000℃で16時間

・成長熱処理3: 1000℃で16時間

まず、酸素析出物の酸素析出量について実測値と演算値とを比較する。

[0044] 実測値を熱処理前後での固溶酸素の赤外線吸収量の差をとることで求めた。また、演算値を本発明の演算によって求めた。その結果を図4、図5、図6に示す。

[0045] 図4は上記核発生熱処理を施した後に上記成長熱処理1を加えた場合の酸素析出量の実測値と演算値を示す図である。図5は上記核発生熱処理を施した後に上記成長熱処理2を加えた場合の酸素析出量の実測値と演算値を示す図である。図6は上記核発生熱処理を施した後に上記成長熱処理3を加えた場合の酸素析出量の実

測値と演算値を示す図である。何れの図も横軸が実測値、縦軸が演算値とされており、各図において直線Aに近い分布が得られるほど、実測値と演算値の差が少ないといえる。図4、図5、図6においては酸素析出量の演算値と実測値とがほぼ一致し、直線Aに近い分布が得られている。この結果から本発明による演算の精度が高いことが分かる。

[0046] 次に酸素析出物の密度について実測値と演算値とを比較する。

実測値を選択エッチング法によって求めた。また、演算値を本発明の演算によって求めた。その結果を図7、図8、図9に示す。

図7は上記核発生熱処理を施した後に上記成長熱処理1を加えた場合の酸素析出物の密度の実測値と演算値を示す図である。図8は上記核発生熱処理を施した後に上記成長熱処理2を加えた場合の酸素析出物の密度の実測値と演算値を示す図である。図9は上記核発生熱処理を施した後に上記成長熱処理3を加えた場合の酸素析出物の密度の実測値と演算値を示す図である。何れの図も横軸が実測値、縦軸が演算値とされており、各図において直線Aに近い分布が得られるほど、実測値と演算値の差が少ないといえる。図7、図8、図9においては酸素析出物の密度の演算値と実測値とがほぼ一致し、直線Aに近い分布が得られている。この結果から本発明による演算の精度が高いことが分かる。

[0047] 本発明者らによる上記特許文献6では、酸素析出量の予測方法について開示されている。しかし、上記特許文献6で開示されているのは、本実施例で示した上記三条件の成長熱処理に限定し、酸素析出量を多変量解析によって求める方法である。よって、この方法は広範囲の熱処理条件に適用できず、汎用性がなかった。さらに、酸素析出物の密度および平均サイズについての情報も得られなかった。

[0048] 本発明によれば、酸素析出物の密度を酸素析出量ともに優れた精度で予測することができる。それは酸素析出物を構成する平均酸素原子数、すなわち酸素析出物の平均サイズをも予測できることを意味する。

実施例 2

[0049] 実施例2として、実施例1と異なる熱処理プロセスに対して本発明による酸素析出挙動予測の検証を行い、本発明の汎用性を確認した。行った熱処理は、低温の炉に

ウェーハを投入して設定温度まで徐熱するというものである。

[0050] 使用したシリコン結晶は、酸素濃度が $11.2 \times 10^{17} \sim 13.5 \times 10^{17}$ atoms/cm³ (旧 ASTM表示) である直径200mmのP型結晶である。本実施例で行った熱処理では、ウェーハを500℃の炉に投入し、投入後1℃/分の割合で昇温した。そして、到達温度として4つの温度650、700、750、800℃を設定し、炉内温度が設定温度に到達した後、それぞれの温度を4時間維持した。ウェーハにこのような核発生熱処理を施した後に、780℃で3時間+1000℃で16時間の成長熱処理を加えて、酸素析出物の密度と酸素析出量を測定した。

[0051] まず、酸素析出物の酸素析出量について実測値と演算値とを比較する。

測定方法及び演算方法は実施例1と同じである。その結果を図10に示す。

図10は核発生熱処理を施した後に成長熱処理を加えた場合の酸素析出量の実測値と演算値を示す図である。図4～図6と同様に、図10は横軸が実測値、縦軸が演算値とされており、同図において直線Aに近い分布が得られるほど、実測値と演算値の差が少ないといえる。図10においては酸素析出量の演算値と実測値とがほぼ一致し、直線Aに近い分布が得られている。この結果から本発明による演算の精度が高いことが分かる。

[0052] 次に、酸素析出物の密度について実測値と演算値とを比較する。

測定方法及び演算方法は実施例1と同じである。その結果を図11に示す。

図11は核発生熱処理を施した後に成長熱処理を加えた場合の酸素析出物の密度の実測値と演算値を示す図である。図7～図9と同様に、図11は横軸が実測値、縦軸が演算値とされており、同図において直線Aに近い結果が得られるほど、実測値と演算値の差が少ないといえる。図11においては酸素析出物の密度の演算値と実測値とがほぼ一致し、直線Aに近い分布が得られている。この結果から本発明による演算の精度が高いことが分かる。

[0053] 本発明によれば、酸素析出物の密度を酸素析出量ともに優れた精度で予測することができる。それは酸素析出物を構成する平均酸素原子数、すなわち酸素析出物の平均サイズをも予測できることを意味する。

図面の簡単な説明

[0054] [図1]図1はシリコン単結晶の結晶成長過程における直胴位置での冷却曲線を示す図である。

[図2]図2は演算によって求めたサーマルドナー濃度と実測によって求めたサーマルドナー濃度とを示す図である。

[図3]図3は酸素析出物の核発生速度を求める式に用いられる係数と温度との対応関係を示す図である。

[図4]図4は核発生熱処理を施した後に800℃で4時間+1000℃で16時間の成長熱処理を加えた場合の酸素析出量の実測値と演算値を示す図である。

[図5]図4は核発生熱処理を施した後に900℃で4時間+1000℃で16時間の成長熱処理を加えた場合の酸素析出量の実測値と演算値を示す図である。

[図6]図6は核発生熱処理を施した後に1000℃で16時間の成長熱処理を加えた場合の酸素析出量の実測値と演算値を示す図である。

[図7]図7は核発生熱処理を施した後に800℃で4時間+1000℃で16時間の成長熱処理を加えた場合の酸素析出物の密度と演算値を示す図である。

[図8]図8は核発生熱処理を施した後に900℃で4時間+1000℃で16時間の成長熱処理を加えた場合の酸素析出物の密度の実測値と演算値を示す図である。

[図9]図9は核発生熱処理を施した後に1000℃で16時間の成長熱処理を加えた場合の酸素析出物の密度の実測値と演算値を示す図である。

[図10]図10は核発生熱処理を施した後に780℃で3時間+1000℃で16時間の成長熱処理を加えた場合の酸素析出量の実測値と演算値を示す図である。

[図11]図11は核発生熱処理を施した後に780℃で3時間+1000℃で16時間の成長熱処理を加えた場合の酸素析出物の密度の実測値と演算値を示す図である。

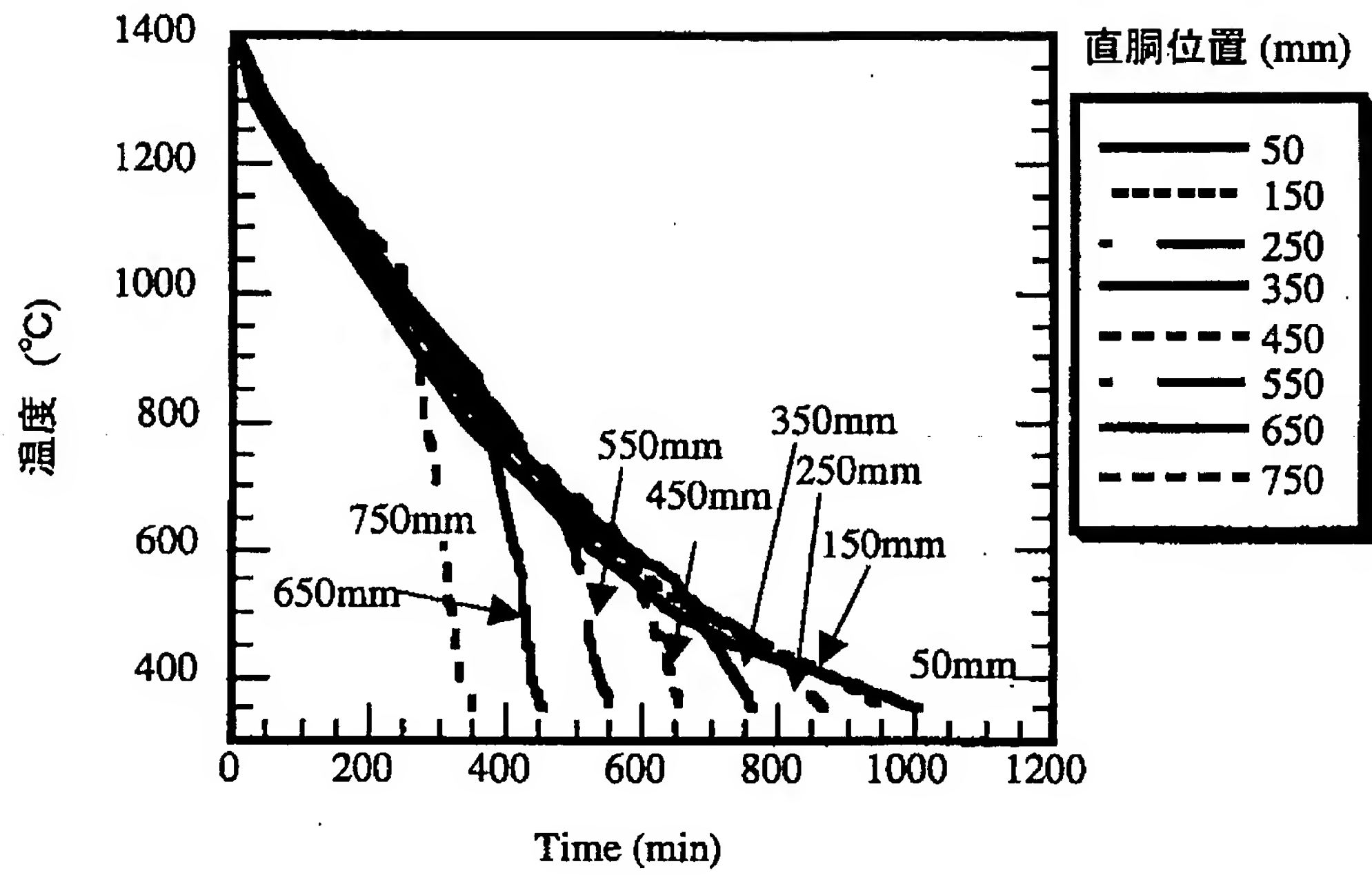
請求の範囲

- [1] 熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の挙動を予測するシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法において、
- シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、シリコン単結晶に加える熱処理条件と、をパラメータとして演算を行い、シリコン単結晶を熱処理した場合にシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の密度および析出量を求めることを特徴とするシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法。
- [2] 熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の挙動を予測するシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法において、
- シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、をパラメータとして演算を行い、シリコン単結晶を熱処理した場合にその熱処理過程でシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の核発生速度を求め、求めた核発生速度を用いて酸素析出物の密度および析出量を求めること
- を特徴とするシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法。
- [3] シリコン単結晶中の酸素析出物の密度および析出量を所望の値にするように、請求項1又は請求項2記載のシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測方法を利用して、シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶インゴットが結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴と、シリコン単結晶に加える熱処理条件と、を決定すること
- を特徴とするシリコン単結晶の製造パラメータ決定方法。
- [4] 熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の挙動をコンピュータで予測するためのプログラムを記憶する記憶媒体において、
- シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、シリコン単結晶に加える熱処理条件と、をパラメータとして演算を行う処理と、
- シリコン単結晶を熱処理した場合にシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の密

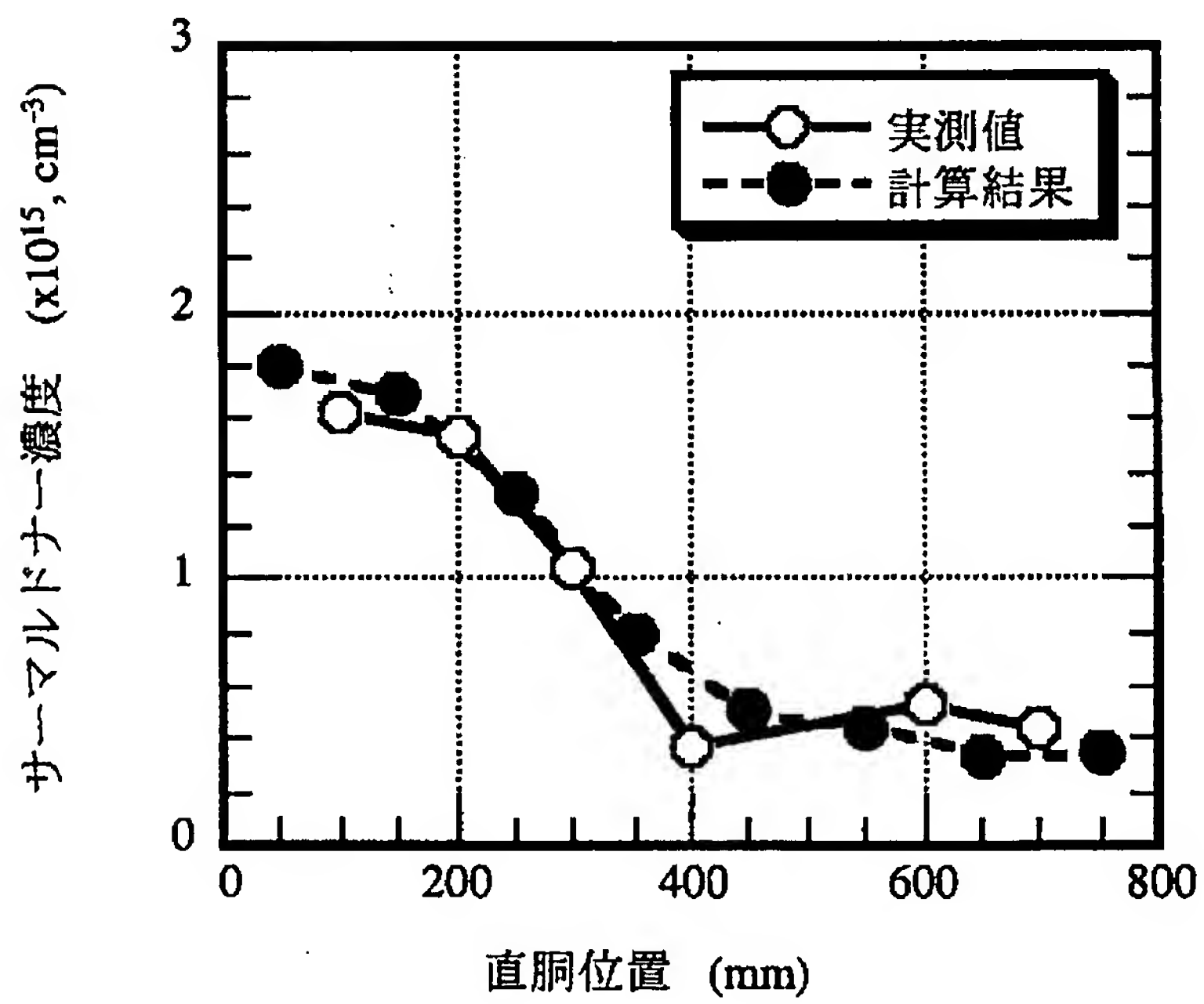
度および析出量を求める処理と、
をプログラムとして記憶すること
を特徴とするシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測用プログラムを記憶する記憶媒体。

- [5] 熱処理に応じてシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の挙動をコンピュータで予測するためのプログラムを記憶する記憶媒体において、
シリコン単結晶中の初期酸素濃度と、シリコン単結晶が結晶成長の際に受ける400℃から550℃の間の熱履歴に応じて発生するサーマルドナーの濃度と、をパラメータとして演算を行う処理と、
シリコン単結晶を熱処理した場合にその熱処理過程でシリコン単結晶中に発生する酸素析出物の核発生速度を求め、求めた核発生速度を用いて酸素析出物の密度および析出量を求める処理と、
をプログラムとして記憶すること
を特徴とするシリコン単結晶中の酸素析出挙動予測用プログラムを記憶する記憶媒体。

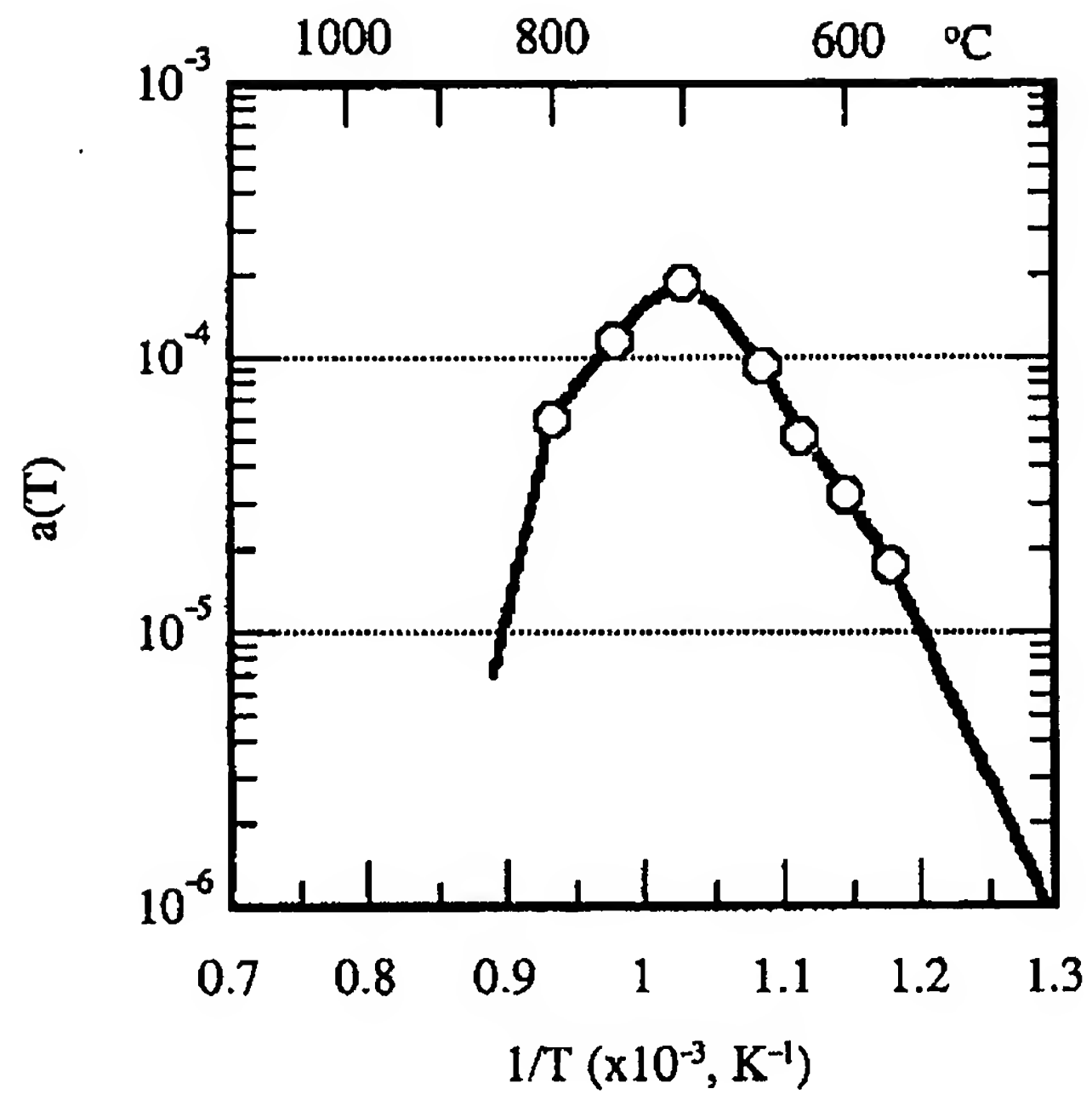
[図1]



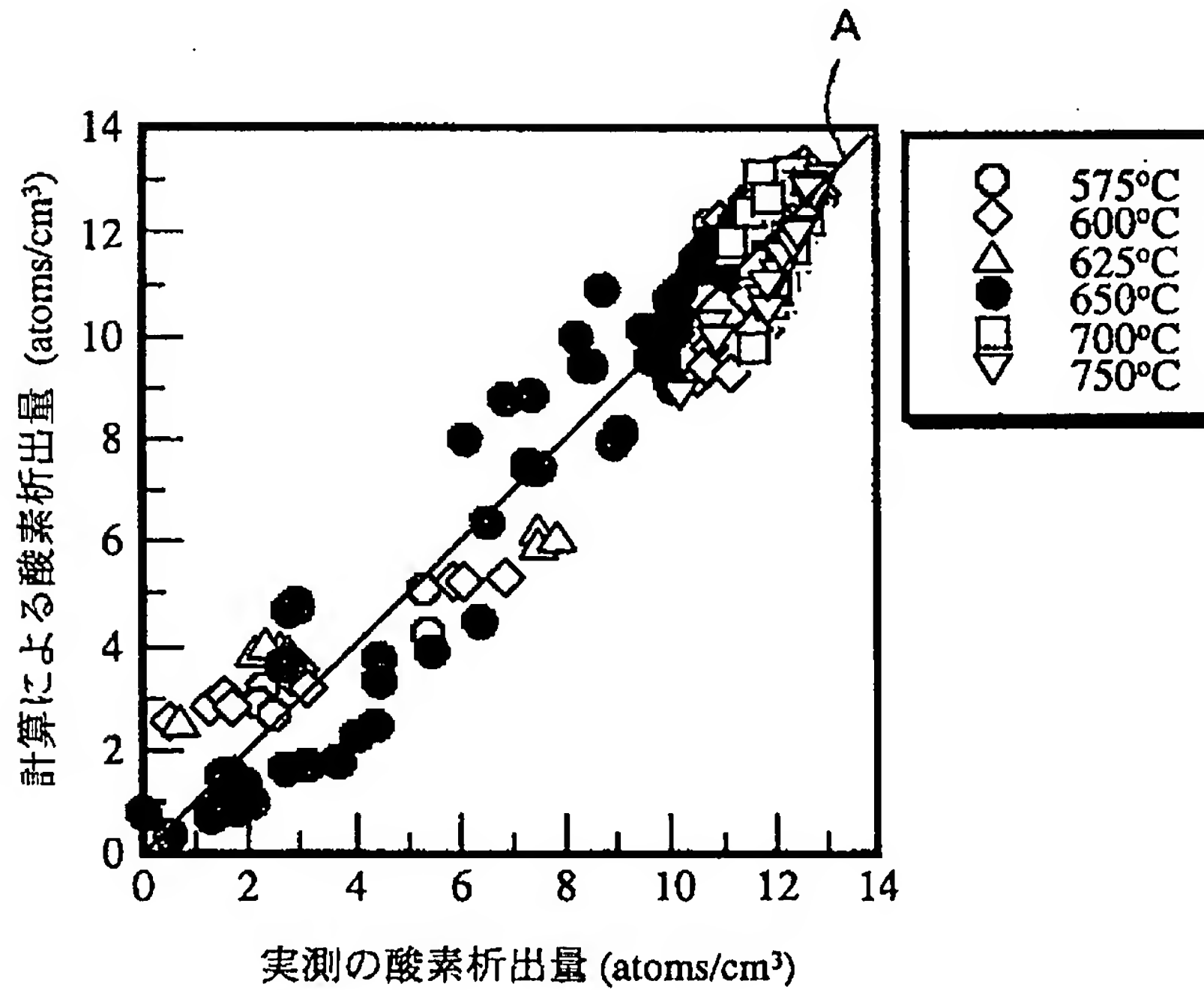
[図2]



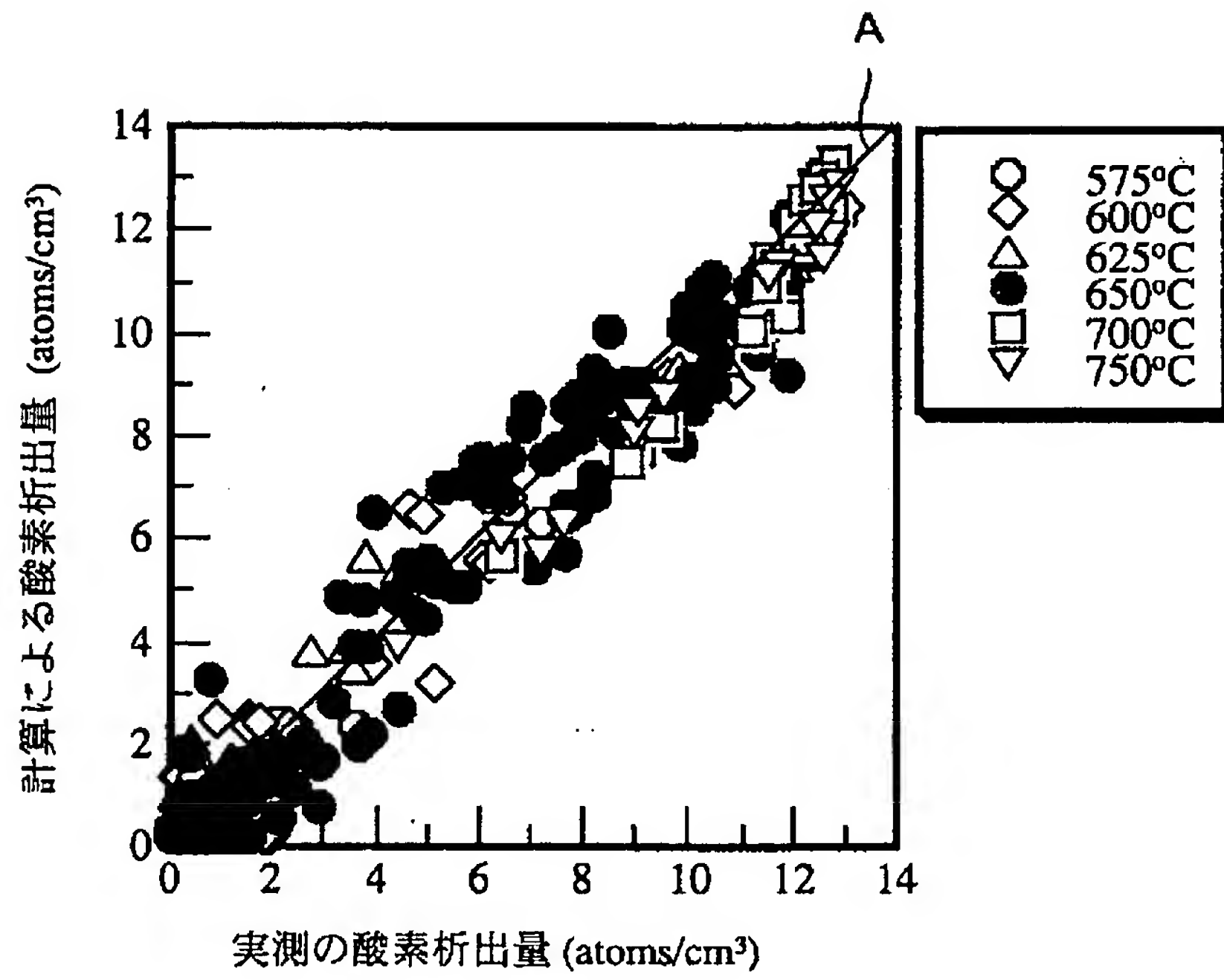
[図3]



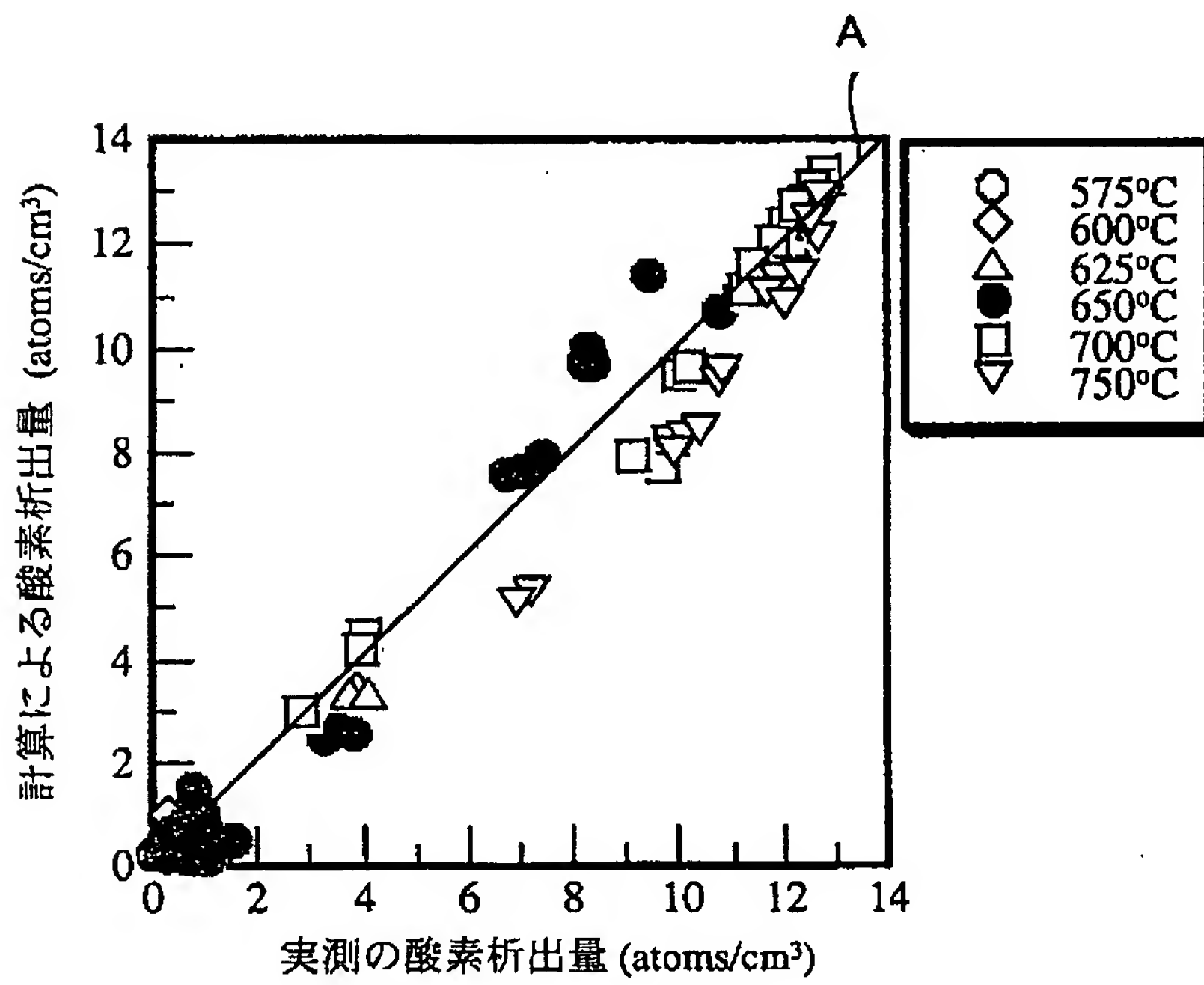
[図4]



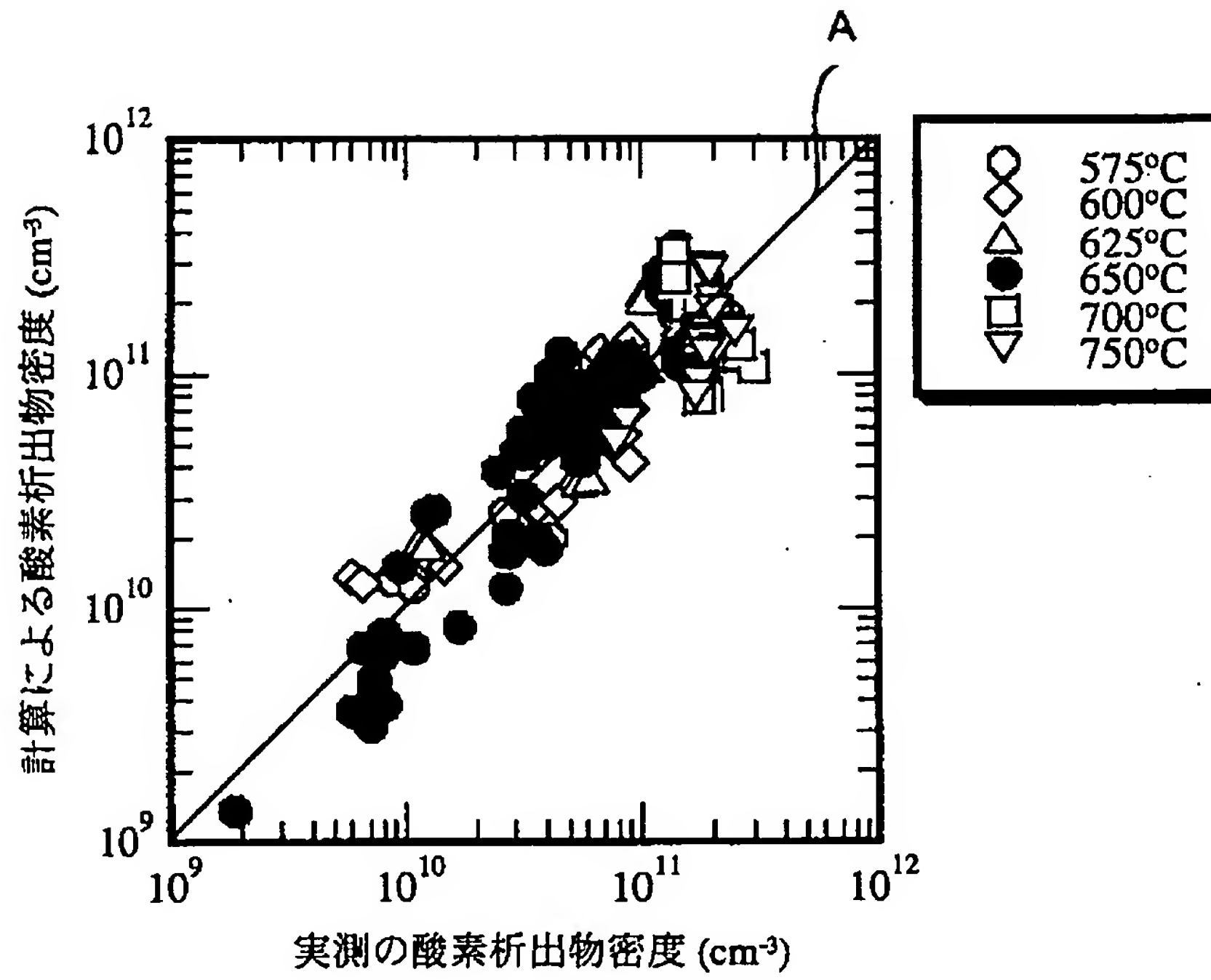
[図5]



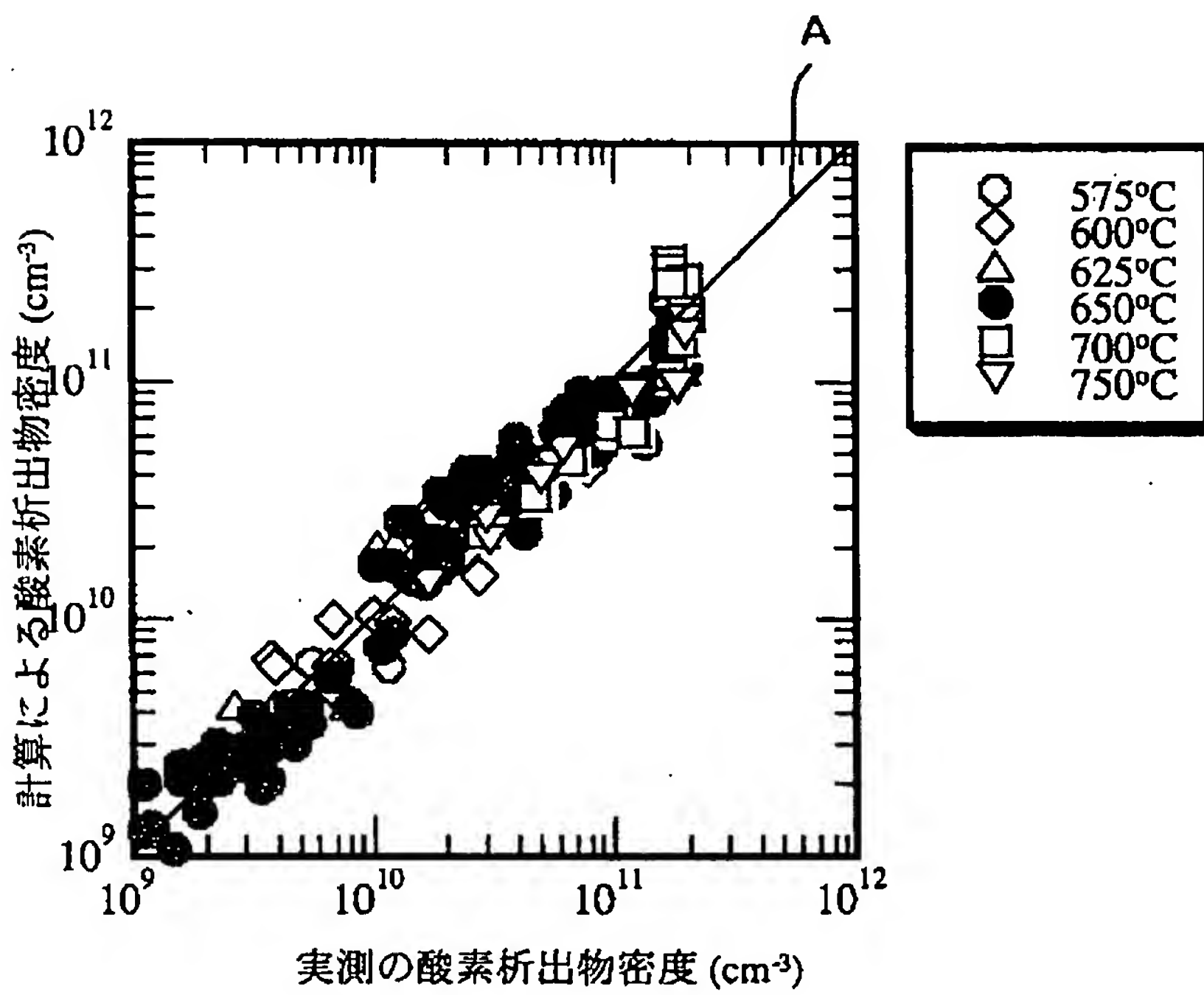
[図6]



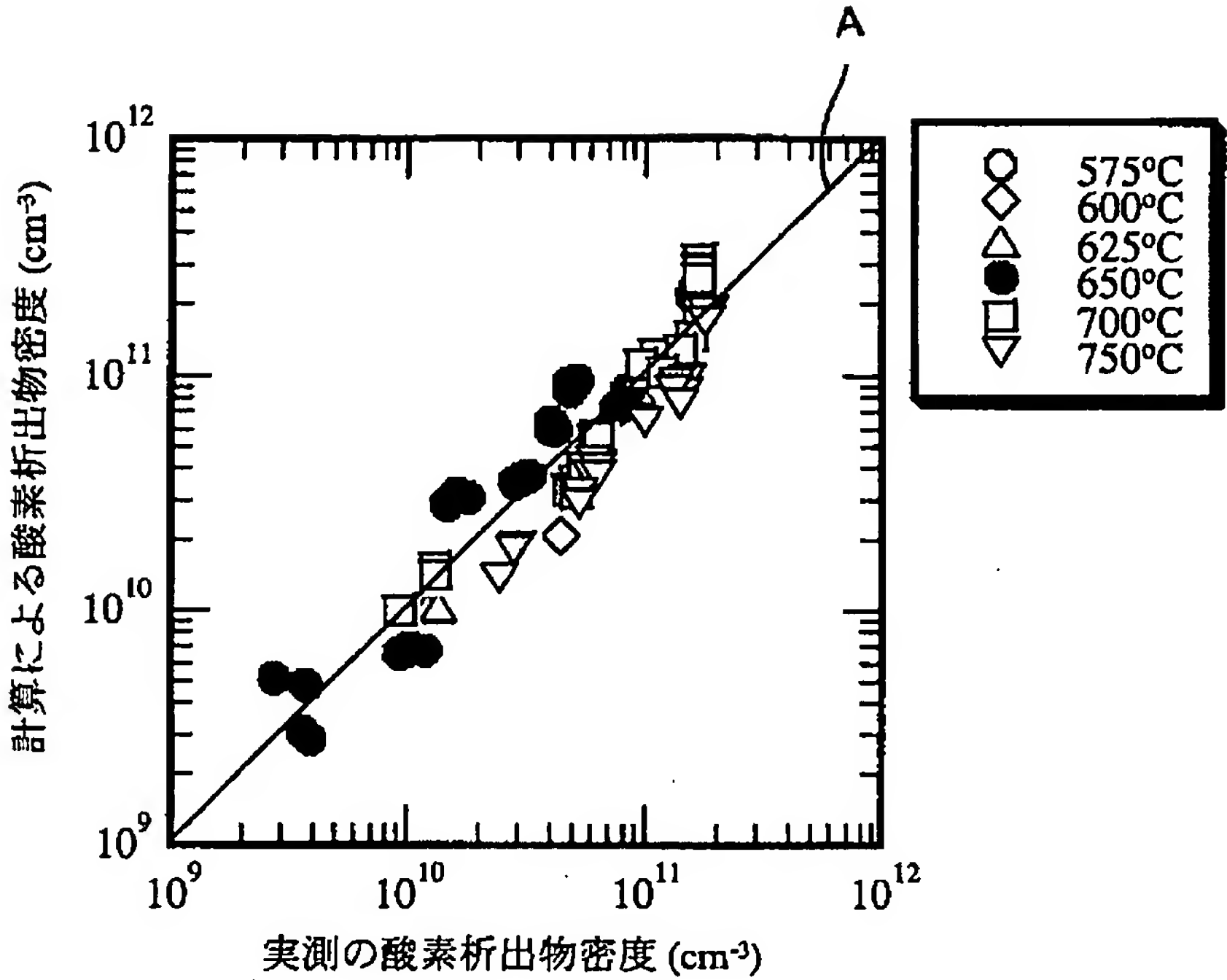
[図7]



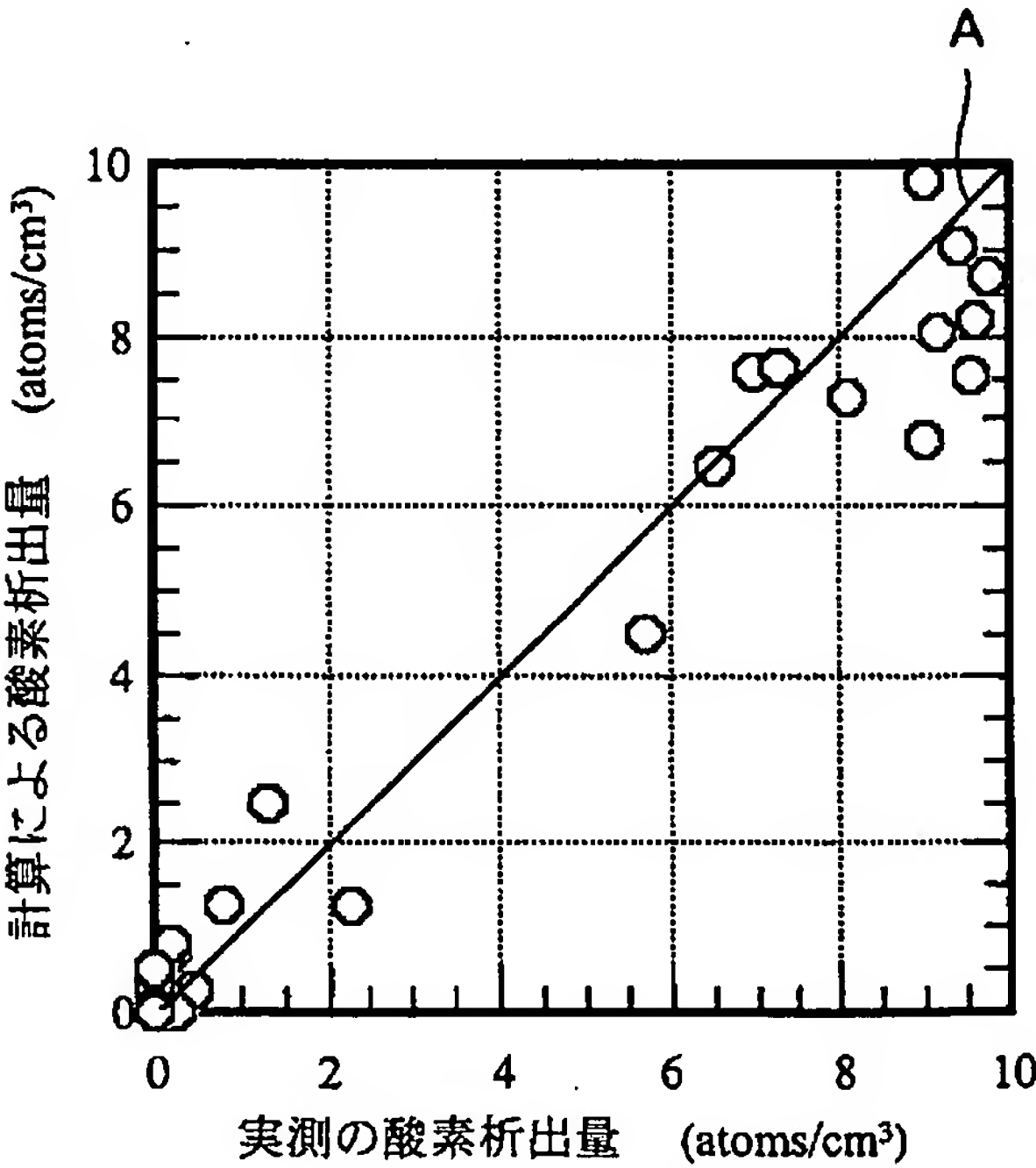
[図8]



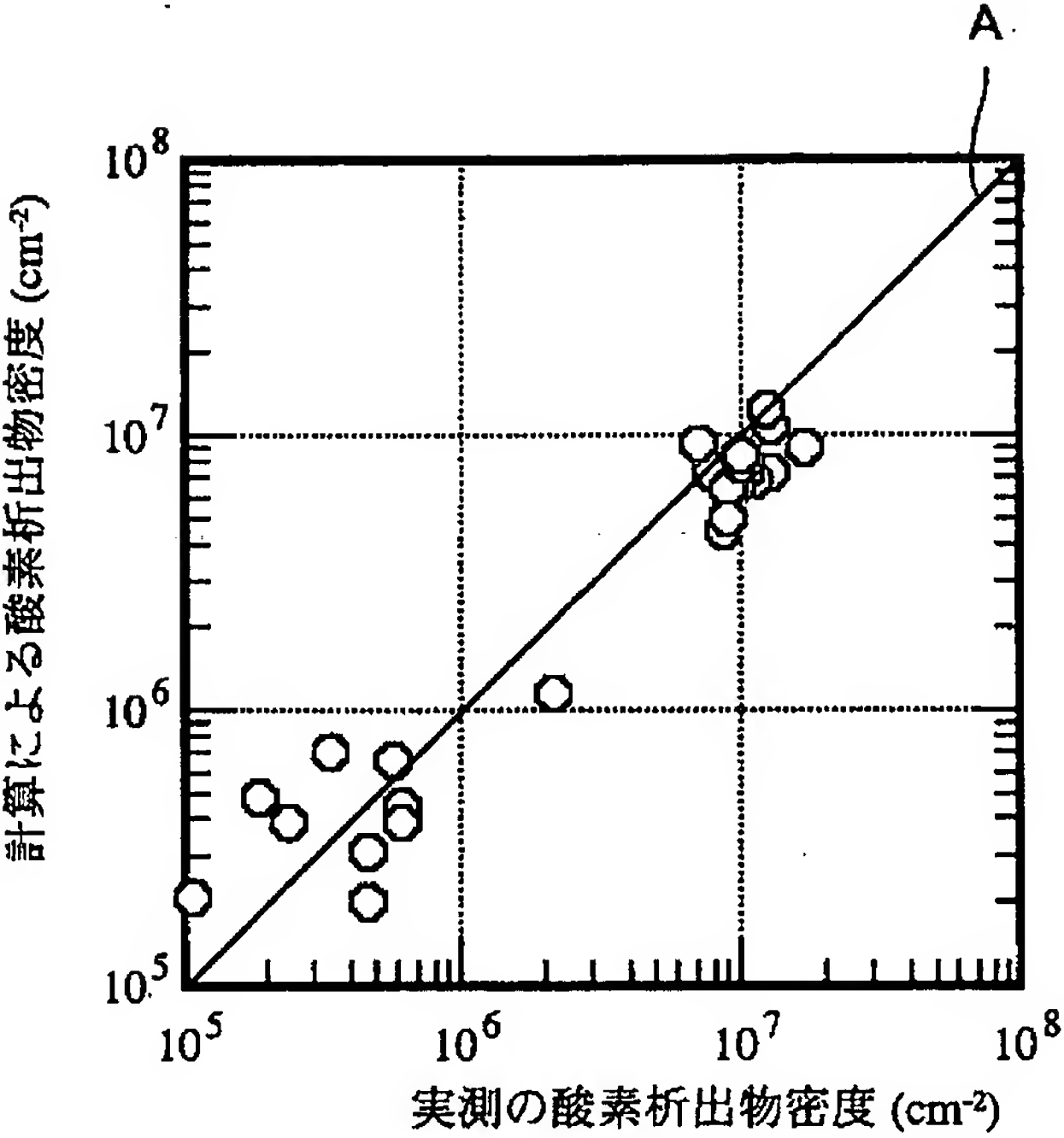
[図9]



[図10]



[図11]



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.